

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275203

(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl.

G01N 27/16

(21)Application number : 11-083083

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 26.03.1999

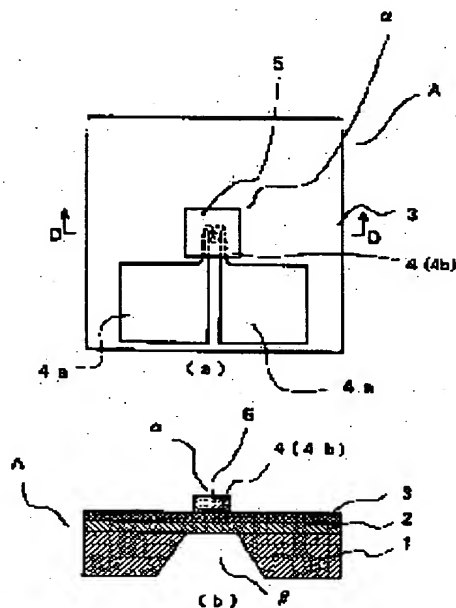
(72)Inventor : TAKASHIMA HIROMASA
OZAWA TAKASHI

(54) CATALYTIC COMBUSTION TYPE GAS SENSOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas sensor of long life by providing a detecting part having an oxidation catalyst layer of thickness in specific dimensional range on a substrate diaphragm part.

SOLUTION: A silicon substrate 1 is thermally oxidized to generate a silicon oxide layer 2 on the surface, and a silicon nitrate layer 3 is generated thereon by a CVD method. The terminal 4a of a platinum heater 4 and a heater part 4b are sputtered thereon, and the heater part 4 is coated with an oxidation catalyst layer 5 of thickness of about 20 μm by screen printing. For the oxidation catalyst, palladium, rhodium, platinum, or the like is used, for the support, alumina, silica, titanium oxide, or the like is used, and the catalyst addition quantity is about 5-15 wt.%. The back of the silicon substrate 1 in the vicinity of a detecting part a provided with the oxidation catalyst layer 5 is removed by anisotropic etching, and the silicon oxide layer 2 is exposed to form a diaphragm part β . Hence the heat capacity and thermal conductivity of the detecting part a are reduced, and the sensitivity is improved and the life is prolonged. Further, the thickness of the oxidation catalyst layer 5 is set to be under about 300 μm , and power consumption is reduced to dispense with exchange of a battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

α … 抽出部	4 … ヒータ
β … ダイアフラム部	4 a … 端子
1 … 基板	4 b … ヒータ部
2 … 酸化ケイ素層	5 … 酸化触媒層
3 … 窒化ケイ素層	

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板ダイアフラム部に検出部を有する接触燃焼式ガスセンサであって、該検出部の酸化触媒層の厚さが $20\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 2】 上記酸化触媒層の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、接触燃焼式ガスセンサ技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 接触燃焼式ガスセンサは、白金などからなる導電性線材の周囲に酸化触媒層を配してなり、雰囲気中の可燃ガスが酸化触媒層で雰囲気中の酸素により酸化される際に生じる燃焼熱を検出し、可燃性ガス濃度を測定するセンサである。このような接触燃焼式ガスセンサのうち、コンパクトで、周辺の電気回路と共に一体化が容易なものとして、アルミナ基板やシリコンウエハ等を基板とし、これら基板上に薄膜ヒータを形成し、さらにこの薄膜ヒータを覆うように酸化触媒層を形成してなる薄膜型接触燃焼式ガスセンサが最近用いられるようになってきた。

【0003】 この薄膜型接触燃焼式ガスセンサは、その薄膜ヒータの特性から、低消費電力であって電池駆動が可能であり、また、応答性に優れ、さらに半導体製造技術を応用することによって、小型化・大量生産が容易である。図 4 にこのような薄膜型接触燃焼式ガスセンサ B の例を示す。

【0004】 図 4 (a) に上面図 (白金ヒータが見えるように示してある)、図 4 (b) に図 4 (a) の DD における断面図をそれぞれ示す。なお、このセンサの場合、上面は $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ の正方形で、また、高さは 0.4mm である。図中符号 1 がシリコン基板、2 は酸化ケイ素層 (SiO_2 、厚さ 5000\AA) であり、この酸化ケイ素層 2 の上にさらに窒化ケイ素層 3 (Si_3N_4 、厚さ 2500\AA) が設けられていて、これらが基板を構成している。

【0005】 この基板上に白金からなるヒータ (「白金ヒータ 4」、厚さ 2500\AA) 及びその端子 4a が設けられ、この白金ヒータ 4 のヒータ部 4b は厚さ数 μm の酸化触媒層 5 (この例では厚さ $3\mu\text{m}$ のパラジウム添着アルミナ層) により覆われている。

【0006】 なお、基板における酸化触媒層が設けられている検出部 α 付近の裏面はシリコン基板が異方エッチングにより除去されて薄くなっていて、酸化ケイ素層が露出してダイアフラム部 β を形成している。このダイアフラム部 β により、検出部の熱容量、及び、基板への熱伝導が小さくなっていて、消費電力の低減、センサ感度

の向上に寄与している。

【0007】 このように薄膜型接触燃焼式ガスセンサは消費電力が小さく、感度の高い優れたセンサであるが、耐久性に問題があった。すなわち、比較的短時間の使用によりセンサ感度が低下し、そのため、定期的な校正作業やセンサ自体の交換作業、あるいは、測定値の補正のための特別な回路の付属による高コスト化及び高消費電力化等、本来、電池駆動によるメンテナンスフリーを目的とする分野への参入が可能とされた薄膜型接触燃焼式ガスセンサにとって、まさに陥穽とも云えるような欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記した従来の問題点を改善する、すなわち、長寿命な接触燃焼式ガスセンサを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、従来技術に係る接触燃焼式ガスセンサにおける感度の経時変化について詳細な検討を行ったところ、感度の経時変化はヒータを被覆している酸化触媒層の厚さに大きく影響されることを見出して本発明に至った。すなわち、本発明の接触燃焼式ガスセンサは上記従来技術に係る課題を解決するため、請求項 1 に記載の通り、基板ダイアフラム部に検出部を有する接触燃焼式ガスセンサであって、該検出部の酸化触媒層の厚さが $20\mu\text{m}$ 以上である接触燃焼式ガスセンサである。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の接触燃焼式ガスセンサにおいて、基板ダイアフラム部上に設けられた検出部の酸化触媒層の厚さは $20\mu\text{m}$ 以上であることが必要である。 $20\mu\text{m}$ 未満であると十分なセンサ寿命が得られない。一方 $300\mu\text{m}$ 超である場合、消費電力が大きくなり、その結果、長期間の電池駆動が困難になってしまうため、本発明の効果を十分に活かすようなメンテナンスフリーの測定装置を構成することが困難となる。

【0011】

【実施例】 以下に本発明の接触燃焼式ガスセンサについて具体的に説明する。図 1 に本発明に係る接触燃焼式ガスセンサの例 A を示す。図 1 (a) に上面図 (モデル図)、また、図 1 (b) に図 1 (a) の DD における断面図 (モデル図) を示す。

【0012】 なお、このセンサの、上面は $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ の正方形で、高さは 0.4mm である。図中符号 1 がシリコン製の基板、2 は酸化ケイ素層 (SiO_2 、厚さ 5000\AA) であり、基板を熱酸化して得られる。この酸化ケイ素層の上にさらに強度向上のため CVD によって窒化ケイ素層 (Si_3N_4 、厚さ 2500\AA) が設けられていて、これらが基板を構成している。

【0013】 この基板上にスパッタリングにより白金製のヒータ 4 (厚さ 2500\AA) 及びその端子 4a が設け

10

20

30

40

50

られ、この白金ヒータ 4 のヒータ部 4 b はスクリーン印刷により厚さ数 μm の酸化触媒層 5 (この例では厚さ $20\mu\text{m}$ の 15 重量%パラジウム添着アルミナ層) により覆われている。なお、酸化触媒としては、パラジウムの他、ロジウム、白金の使用及びこれらの併用ができ、担体としてはアルミナの他、シリカ、酸化チタンなどを用いることができる。触媒の添加量は通常 5~15 重量%程度である。また、これら酸化触媒層はディスペンサーによるディッピング等の方法で形成しても良い。

【0014】基板における酸化触媒層が設けられている検出部 α 付近の裏面はシリコン基板が異方エッチングにより除去されて薄くなっていて、酸化ケイ素層が露出してダイアフラム部 β を形成している。このような薄いダイアフラム部上に検出部 α を設けることにより、検出部の熱容量、及び、基板への熱伝導が小さくなり、消費電力の低減、センサ感度の向上等の効果が得られる。なおこの例では異方エッチングによりダイアフラム部 β を形成したが、サンドブラスト等の他の手段によっても良い。

【0015】ここで酸化触媒層 5 の厚さを変化させてセンサを作製し、これらセンサをイソブタンガスを 3000ppm 含む空気に暴露したときのセンサ出力への影響を調べた。なお、通常の使用状態の場合には数年間の使用を前提に 1 分毎に 100 ミリ秒間センサを用いてこれを繰り返すが、以下の検討では加速試験として、連続通電によってセンサの耐久性を評価した。ヒータ温度を 450°C に設定したときの結果を図 2 に示す。

【0016】図 2 により、酸化触媒層の厚さが $10\mu\text{m}$ である場合には、センサ出力は 3 日間で 0mV となってしまうが、 $10\mu\text{m}$ 超であればこの連続通電試験で 3 日以上の寿命があることが判る。なお、この試験での 3 日間の寿命は通常の使用状態における 5 年間の寿命にほぼ相当し、従って、この加速試験においての 3 日以上寿命は十分な長さであると評価される。一方、これらセンサについての消費電力について調べた結果を図 3 に示す。

【0017】図 3 より、触媒層の厚さが $300\mu\text{m}$ のとき消費電力が 90mW となることが判る。この値は、実*

* 用上充分な測定方法である、毎分に 100 ミリ秒の使用を想定すると、通常用いられるリチウム電池 2 本で 5 年間使用できる電力量に相当する。また、通常、ガスセンサの交換は 5 年毎に行われることを考えあわせると、消費電力が 90mW 超の場合にはガスセンサ交換時期に先立って、電池交換がメンテナンスとして必要となるため、触媒層の厚さは $300\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0018】

【発明の効果】本発明の接触燃焼式ガスセンサは、長寿命で優れた接触燃焼式ガスセンサであり、長期間メンテナンスフリーでの測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る接触燃焼式ガスセンサ A を示すモデル図である。

(a) 上面図である。

(b) 断面図である。

【図 2】触媒層の厚さを変化させて作製したセンサの経時変化を調べた結果を示す図である。

【図 3】触媒層の厚さを変化させて作製したセンサの消費電力を調べた結果を示す図である。

【図 4】従来技術に係る接触燃焼式ガスセンサ B を示すモデル図である。

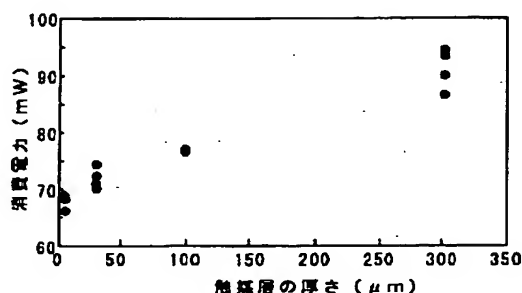
(a) 上面図である。

(b) 断面図である。

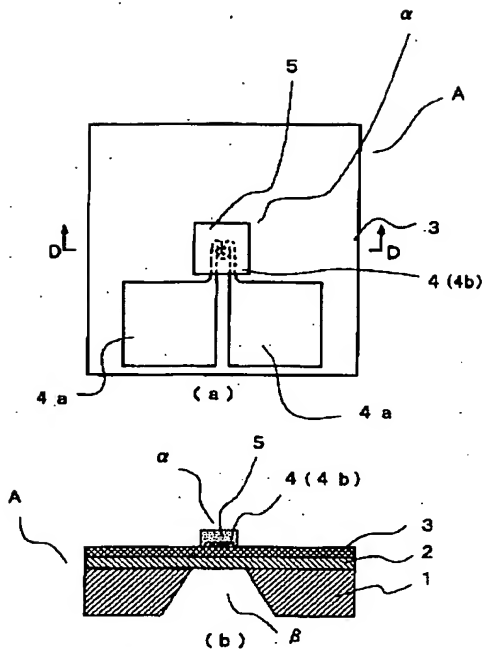
【符号の説明】

- A 本発明に係る接触燃焼式ガスセンサ
- B 従来技術に係る接触燃焼式ガスセンサ
- α 検出部
- β ダイアフラム部
- 1 基板
- 2 酸化ケイ素層
- 3 窒化ケイ素層
- 4 ヒータ
- 4 a 端子
- 4 b ヒータ部
- 5 酸化触媒層

【図 3】

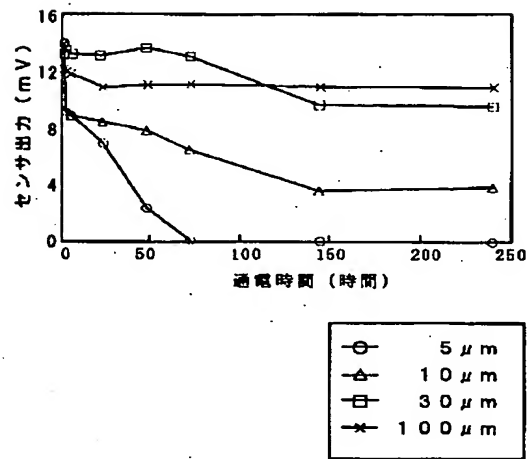


【図1】



α ...検出部
 β ...ダイアフラム部
 1...基板
 2...酸化ケイ素層
 3...酸化ケイ素層
 4...ヒータ
 4a...端子
 4b...ヒータ部
 5...酸化触媒層

【図2】



【図4】

